

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-193554
 (43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int. Cl.

B41C 1/055
 B41N 1/12
 G03F 7/00

(21)Application number : 09-005841
 (22)Date of filing : 16.01.1997

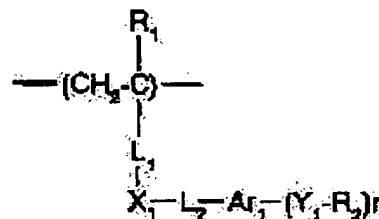
(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (72)Inventor : AOSHIMA KEITARO

(54) NEGATIVE TYPE IMAGE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative type image recording material having excellent film strength of a recorded image and satisfactory plate wear resistance at the time of printing with small contamination at the time of printing due to small residual coating film of a non-image part after image recording by directly engraving from digital data.

SOLUTION: The negative type image recording material comprises (A) a polymer having a unit represented by a formula, (B) compound crosslinked by an acid, and (C) compound decomposed by light or heat to generate acid such as sulfonic acid where X1 indicates a bond group exhibiting by itself alkali solubility or having an alkali soluble group, Ar1 shows 20-OC aromatic hydrocarbon group which may have a substituent, Y1 indicates N-R, oxygen atom or sulfur atom, n indicates integer of 1 to 4, L1 indicates 20-OC hydrocarbon group which may have a single bond, ester bond, amide carboxylate bond, amide sulfonate bond, ether bond, thioether bond or these bonds, L2 shows single bond or 20-OC methyl group, R1 indicates hydrogen atom or methyl group, R2 indicates 20-OC hydrocarbon group which may have substituent, and R3 shows hydrogen atom or 20-OC hydrocarbon group which may have substituent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

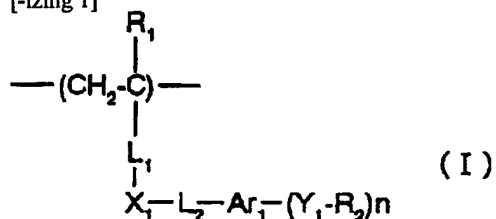
CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] (A) The negative-mold image recording material characterized by including the polymer which has the configuration unit expressed with the following general formula (I), the compound which constructs a bridge with (B) acid, and the compound made to generate an acid with (C) light or heat.

General formula (I)

[-izing 1]



The inside of a formula, and X1 The link machine which shows an alkali fusibility in itself or has an alkali fusibility machine is shown. Ar1 The aromatic-hydrocarbon machine of 20 or less carbon numbers which may have the substituent is shown. Y1 N-R3, an oxygen atom, or a sulfur atom is shown. n shows the integer of 1-4. L1 A 20 or less carbon number [which may contain single bond, ester combination, carboxylic-acid amide combination, sulfonic-acid amide combination, ether linkage, thioether combination, or these combination] hydrocarbon group is shown. L2 Single bond or a 20 or less-carbon number hydrocarbon group is shown. R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown. R2 The hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may have the substituent is shown. R3 The hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may have the hydrogen atom or the substituent is shown.

[0001]

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the image recording material which can be used as the version material for lithography, a color proof, a photoresist, and a light filter. It is related with the image recording material usable as version material for lithography in which the so-called direct platemaking is possible which can carry out direct platemaking by scanning an infrared laser especially based on digital signals, such as a computer.

[0002]

[Prior art] As a system conventionally engraved directly from the digital data of a computer, it is (1). The thing and (2) which are depended on a xerography The thing and (3) which are depended on the photopolymerization system which exposes blue or green using the laser which emits light The thing and (4) which carried out the laminating of the silver salt on the photopolymer What is depended on silver salt diffusion transfer process is proposed.

[0003] However, (1) The thing using a xerography has the complicated process of image formation, such as electrification, exposure, and development, and equipment will become complicated and large-scale. Moreover, (2) In what is depended on a photopolymerization system, in order to use high sensitivity version material to blue or a green light, the handling by the dawn room becomes difficult. (3) (4) By technique, in order to use silver salt, there is a fault of the grade by which silver is contained in processing waste fluid to which processing of development etc. becomes complicated.

[0004] On the other hand, **** better **, the solid state laser which emits 1200nm infrared radiation from the wavelength of 760nm especially, and semiconductor laser can come [high power and a small thing] now development of the laser in recent years to hand easily. As record light source at the time of engraving directly from digital data, such as a computer, such laser is very useful. However, since sensitization wavelength is a light region 760nm or less, many practically useful photosensitive record materials cannot carry out image recording in these infrared lasers. For this reason, the material recordable by the infrared laser is desired.

[0005] There is a record material which consists of the onium salt, the phenol resin, and the spectral-sensitization agent which are indicated by US of No. 4,708,925 as an image recording material recordable [with such infrared laser]. However, this image recording material is a positive type using the lysis suppression effect over a developer discovered by the onium salt and phenol resin. On the other hand, there are the onium salt, the resol resin, the novolak resin, and the record material that consists of an infrared-absorption agent indicated by the publication number 20629 [seven to] as an image recording material of a negative mold. This image recording material is a positive type only in laser exposure, and a negative image is obtained by performing heat-treatment after laser exposure. In order to obtain a negative image generally, although it is a principle that a paint film does not remain after development, if the unexposed section used as the non-picture image section makes heat-treatment after exposure ***** conditions with the image recording material indicated by the publication number 20629 [seven to], the property as a positive type of a record material will come to seldom disappear, and a paint film will become easy to remain also in the unexposed section. Therefore, the version material for printing using such an image recording material had the problem that dirt tends to happen at the time of printing. The layer intensities of the picture image section ran short, and the version material for printing using this image recording material of ****-proof at the time of printing was still inadequate as a result.

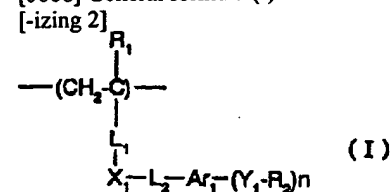
[0006]

[Object of the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the negative-mold image recording material which can be engraved direct from digital data, such as a computer, by keeping on record using the solid state laser and semiconductor laser which emit infrared radiation. Moreover, other purposes of this invention are that there are few residual paint films of the non-picture image section after image recording, and there is little dirt at the time of printing, excel in the layer intensity of the recorded picture image further, and ****-proof at the time of printing offers a good negative-mold image recording material.

[0007]

[The means for solving a technical problem] Paying attention to the constituent of a negative-mold image recording material, zealously, by using as a binder the polymer which has a specific functional group, this invention person finds out that the above-mentioned purpose can be attained, and came to complete this invention as a result of the study. That is, it is characterized by this invention containing the polymer which has the configuration unit expressed with the (A) following general formula (I), the compound (henceforth a heat cross linking agent) which constructs a bridge with (B) acid, and the compound (henceforth an acid generator) made to generate an acid with (C) light or heat.

[0008] General formula (I)



51

70

[0009] The inside of a formula, and X1 The link machine which shows an alkali fusibility in itself or has an alkali fusibility machine is shown. Ar1 The aromatic-hydrocarbon machine of 20 or less carbon numbers which may have the substituent is shown. Y1 N-R3, an oxygen atom, or a sulfur atom is shown. n shows the integer of 1-4. L1 A 20 or less carbon number [which may contain single bond, ester combination, carboxylic-acid amide combination, sulfonic-acid amide combination, ether linkage, thioether combination, or these combination] hydrocarbon group is shown. L2 Single bond or a 20 or less-carbon number hydrocarbon group is shown. R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown. R2 The hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may have the substituent is shown. R3 The hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may have the hydrogen atom or the substituent is shown.

[0010] In the negative-mold image recording material of this invention, although image recording, i.e., platemaking, is performed by promoting the crosslinking reaction with the polymer which has the configuration unit expressed with (B) heat cross linking agent and the (A) aforementioned general formula (I) by the strong acid machine which (C) acid generator of an irradiation fraction decomposed, generated the acid, and was generated by light or heat irradiation here, this polymer has a good cross linking. Therefore, a firm paint film is formed. And it does not become a positive type by exposure. For this reason, in optical irradiation, even if an afterbaking is ****, a good negative-mold picture image can be formed. Furthermore, since this polymer has the joint machine of an alkali fusibility in a configuration unit, elimination of the version material of the non-picture image section by the alkaline water etc. is performed effectively, and it can obtain the good printing version with few residual paint films of the non-picture image section.

[0011]

[Gestalt of implementation of invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

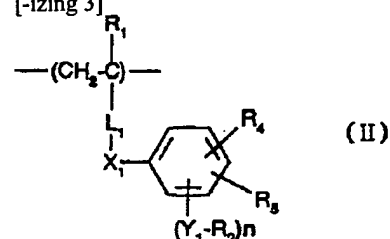
In a [polymer which has configuration unit expressed with (A) General formula (I)] this invention, the polymer which has the configuration unit expressed with the aforementioned general formula (I) is used. The inside of a general formula (I), and R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown. X1 ** and the link machine which shows an alkali fusibility in itself or has an alkali fusibility machine are shown. Here, an alkali fusibility machine can point out the base containing a fraction like a sulfonic-acid amide, a sulfonic-acid imide, or a carboxylic-acid imide, and, specifically, -SO₂ NH-, -NHSO₂-, -SO₂ NHCO-, -CONHSO₂-, -CONHCO-, etc. can mention. Ar1 The aromatic-hydrocarbon machine of 20 or less carbon numbers which may have the substituent is shown. Specifically, the benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, a phenanthrene ring, etc. can be mentioned. It is desirable that it is the benzene ring or the naphthalene ring from the viewpoint of availability and economical efficiency among these aromatic-hydrocarbon machines. Moreover, as a desirable substituent which these aromatic-hydrocarbon machines can have, a 20 or less-carbon number hydrocarbon group, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a carboxyl group, a carbamoyl group, etc. can be mentioned.

[0012] Y1 N-R3, an oxygen atom, or a sulfur atom is shown, and it is R2. The hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may have the substituent is shown. Here, it is R3. The hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may have the hydrogen atom or the substituent is shown. R2 And R3 As a desirable substituent which can be set and used, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a carboxyl group, a carbamoyl group, a 20 or less carbon number alkoxyl group, a 20 or less carbon number perfluoro-alkyl group, a 20 or less-carbon number hydroxyalkyl machine, etc. can be mentioned. Moreover, n shows the integer of 1-4. L1 A 20 or less carbon number [which may contain single bond, ester combination, carboxylic-acid amide combination, sulfonic-acid amide combination, ether linkage, thioether combination, or these combination] hydrocarbon group is shown, it is desirable that it is single bond from the viewpoint of availability and economical efficiency. R2 [in addition,] Ar1 And R3 Ar1 -- further -- R2 R3 -- you may form ring structures, such as a cyclohexane ring, respectively

[0013] The polymer which is suitably used in this invention and which has the configuration unit expressed with a general formula (I) is a polymer which has the configuration unit expressed with the following general formula (II). In addition, among a general formula (II), the sign same about the same thing as the sign of a general formula (I) is attached, and an explanation is omitted.

[0014] General formula (II)

[-izing 3]

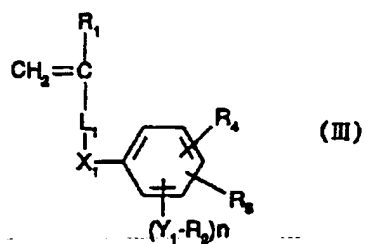


[0015] The inside of a formula, and R4 And R5 The same hydrocarbon group of 20 or less carbon numbers which may differ but and may have the hydrogen atom or the substituent is shown. R4 And R5 As a desirable substituent which can be set and used, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a carboxyl group, a carbamoyl group, a 20 or less carbon number alkoxyl group, a 20 or less carbon number perfluoro-alkyl group, a 20 or less-carbon number hydroxyalkyl machine, etc. can be mentioned. In addition, R4 R5 You may form the ring structures which condensed the ring, such as the benzene ring and a cyclohexane ring.

[0016] The polymer which has the configuration unit expressed with a general formula (II) is obtained by carrying out a radical polymerization by well-known technique conventionally using the monomer expressed with a corresponding general formula (III). In addition, among a general formula (III), the sign same about the same thing as the sign of a general formula (II) is attached, and an explanation is omitted.

[0017] General formula (III)

[-izing 4]

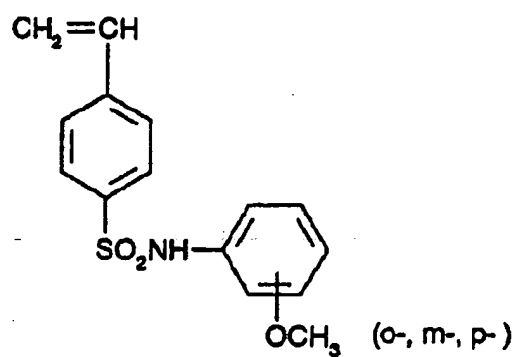


[0018] In this invention, it lists to below, using as formula (III-1) - (III-13) the example of a monomer expressed with the general formula (III) used suitably. In addition, the inside of the following formula and R1 A hydrogen atom or a methyl group is shown and it is Z1. An oxygen atom or NH is shown.

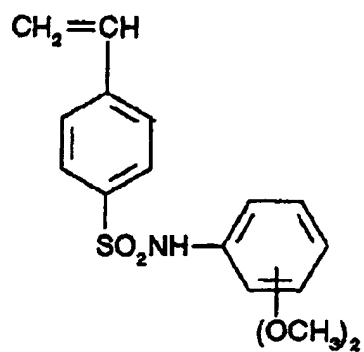
[0019]

[-izing 5]

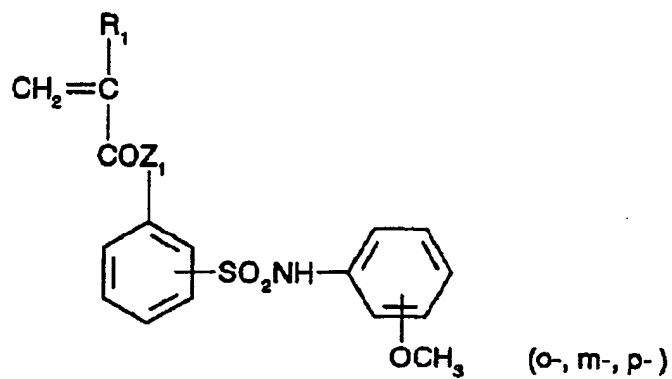
(III-1)



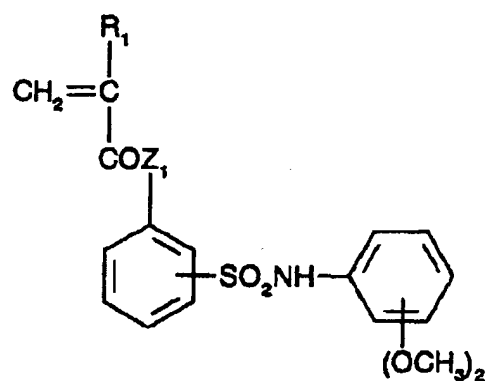
(III-2)



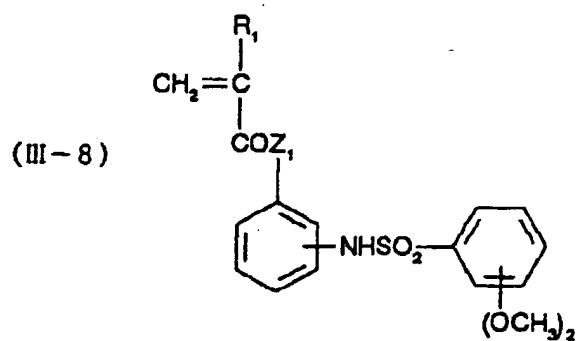
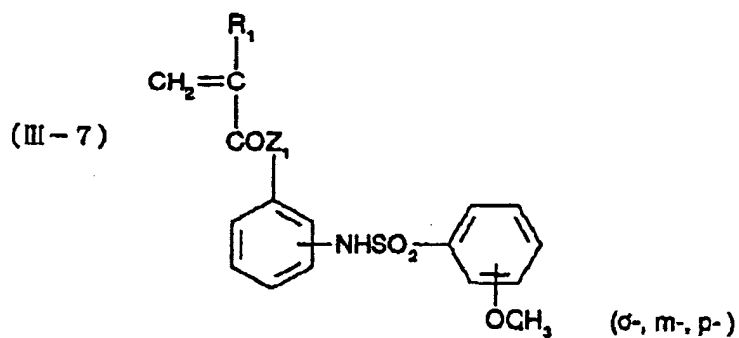
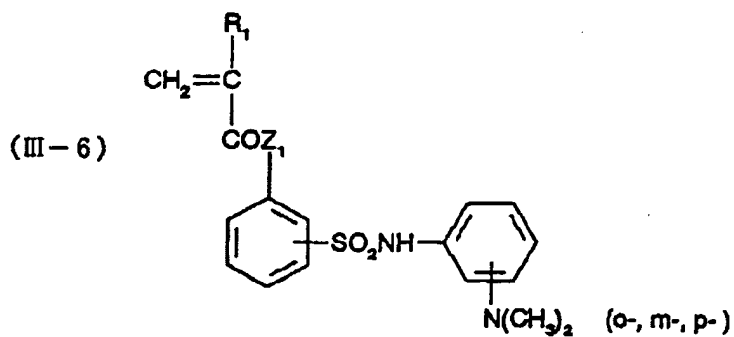
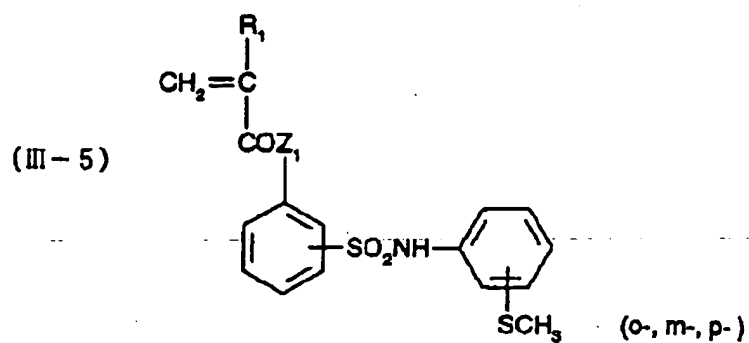
(III-3)



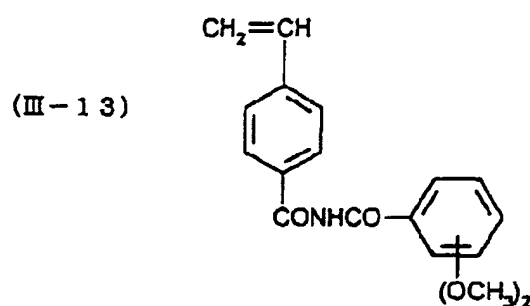
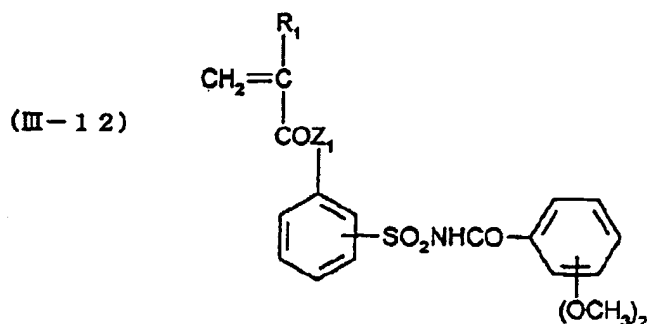
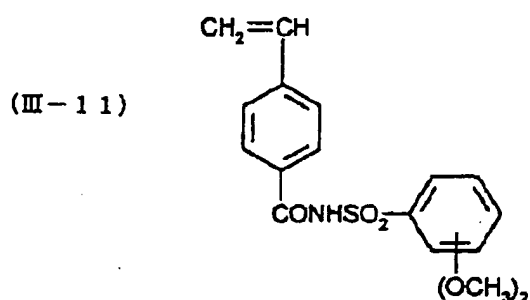
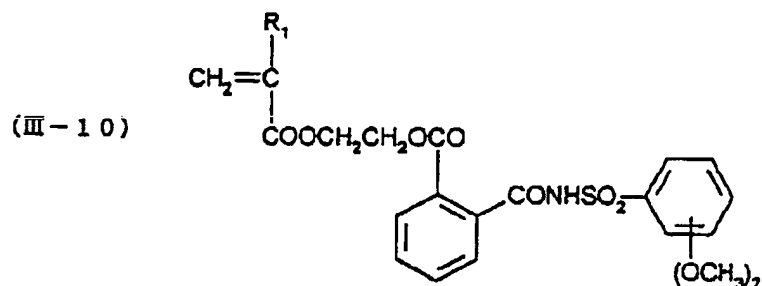
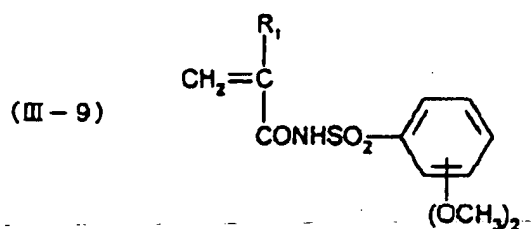
(III-4)



[0020]
 [-izing 6]



[0021]
[izing 7]



[0022] As a suitable polymer which has the configuration unit expressed with a general formula (I) in this invention, the both sides of the homopolymer only using a kind of the monomer expressed with the aforementioned general formula (III) or the copolymer using two or more sorts can be used.

[0023] As for the aforementioned polymer which can be used by this invention, it is desirable to use the copolymer of the monomer expressed with a general formula (III) and other conventionally well-known polymerization nature monomers other than the monomer expressed with a general formula (III) from the viewpoint of the solubility and the flexibility of a paint film over an application solution. As a well-known monomer used combining the monomer expressed with such a general formula (III) For example, methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, Butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, Acrylic esters, such as 2-hydroxyethyl acrylate and

benzyl acrylate Methyl methacrylate, ethyl methacrylate, propyl methacrylate, Methacrylic esters, such as butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, and benzyl methacrylate, acrylonitrile, etc. are mentioned.

[0024] The polymer which has the configuration unit expressed with the general formula (I) of this invention is X1 which is the link machines (for example, acidic group etc.) which have an alkali fusibility as the partial structure. Since it has, although it excels in the solubility over the alkaline water, it is good also as a copolymer using the monomer which has other acidic groups still auxiliary. As a monomer used, for example, an acrylic acid, a methacrylic acid, an itaconic acid, A maleic acid, N-(2-carboxy ethyl) acrylamide, N-(2-carboxy ethyl) methacrylamide, N-(carboxyphenyl) acrylamide, N-(carboxyphenyl) methacrylamide, Carboxy styrene, maleimide, N-(phenyl sulfo nil) acrylamide, N-(phenyl sulfo nil) methacrylamide, N-(tolyl sulfo nil) acrylamide, N-(tolyl sulfo nil) methacrylamide, N-(chlorophenyl sulfo nil) acrylamide, N-(chlorophenyl sulfo nil) methacrylamide, N-(sulfamoyl phenyl) acrylamide, N-(sulfamoyl phenyl) methacrylamide, N-(methyl sulfamoyl phenyl) acrylamide, N-(methyl sulfamoyl phenyl) methacrylamide, N-(phenyl sulfamoyl phenyl) acrylamide, N-(phenyl sulfamoyl phenyl) methacrylamide, N-(tolyl sulfamoyl phenyl) acrylamide, N-(tolyl sulfamoyl phenyl) methacrylamide, N-[(chlorophenyl sulfamoyl) phenyl] acrylamide, N-[(chlorophenyl sulfamoyl) phenyl] methacrylamide, N-(hydroxyphenyl) acrylamide, N-(hydroxyphenyl) methacrylamide, N-(hydroxy naphthyl) acrylamide, N-(hydroxy naphthyl) methacrylamide, etc. are mentioned.

[0025] Moreover, although it is not an acidic group, since the monomer containing the salt of strong acid, such as a specific salt of p-styrene sulfonic acid, an alkali-metal salt of a 2-acrylamide-isobutane sulfonic acid, tetra-alkyl ammonium salt, and potassium salt of 3-sulfo propylacrylate, can improve the solubility over water and can improve the development nature to the aquosity developer of an image recording material as a result, it is desirable as a constituent of a copolymer.

[0026] It is desirable still desirable that it is 20 - 95 % of the weight, and the rate of the configuration unit expressed with the general formula (I) contained in the copolymer using these is 30 - 90 % of the weight.

[0027] Moreover, the weight average molecular weight of the polymer used by this invention is 5000 or more preferably, the domains of it are 10,000-300,000 still preferably, number average molecular weight is 1000 or more preferably, and the domains of it are 2000-250,000 still preferably. One or more is desirable still desirable, and the domains of the degree (weight average molecular weight/number average molecular weight) of polydispersed are 1.1-10.

[0028] Although any are sufficient as a random polymer, a block polymer, a graft polymer, etc., as for these polymers, it is desirable that it is a random polymer.

[0029] As a solvent used in case the polymer used by this invention is compounded For example, a tetrahydrofuran, ethylene dichloride, a cyclohexanone, A methyl ethyl ketone, an acetone, a methanol, ethanol, an ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, 2-methoxy ethyl acetate, A diethylene-glycol wood ether, 1-methoxy-2-propanol, 1-methoxy-2-propyl acetate, N,N-dimethylformamide, N, and N-dimethylacetamide, toluene, ethyl acetate, a methyl lactate, an ethyl lactate, dimethyl sulfoxide, water, etc. are mentioned. These solvents are independent, or two or more sorts are mixed and they are used.

[0030] As a radical polymerization initiator used in case the polymer used by this invention is compounded, well-known compounds, such as an azo system initiator and a peroxide initiator, can be used.

[0031] It may mix and the polymer used by this invention may be used, even if it uses independently. These polymers are preferably added in an image recording material at 40 - 90% of the weight of a rate 20 to 95% of the weight to an image recording material total solid. When an addition is less than 20 % of the weight and image formation is carried out, the intensities of the picture image section run short. Moreover, image formation is not carried out when an addition exceeds 95 % of the weight.

[0032] The heat cross linking agent suitably used in [(B) heat cross-linking-agent] this invention is a compound which has two or more hydroxymethyl groups, alkoxy methyl groups, epoxy groups, or vinyl ether machines in a molecule. It is the compound which these cross-linking functional groups coupled directly with the ring preferably. Specifically, a methylol melamine, a resol resin, the novolak resin by which epoxidation was carried out, a urea-resin, etc. are mentioned. Furthermore, the compound indicated by the "cross-linking-agent handbook" (Shinzo Yamashita, Tousuke Kaneko work, and Completion Company) is also desirable. Especially the phenol derivative that has two or more hydroxymethyl groups or alkoxy methyl groups in a molecule has the good intensity of the picture image section at the time of carrying out image formation, and it is desirable. Specifically as such a phenol derivative, a resol resin can be mentioned.

[0033] However, these heat cross linking agents are [as opposed to / heat / with natural] unstable, and its stability at the time of a store after creating an image recording material is not so good. On the other hand, by having two or more hydroxymethyl groups or alkoxy methyl groups in a molecule, including 3-5 benzene nuclei, the phenol derivative of the stability at the time of a store whose molecular weight is 1,200 or less further is also good, and is most suitably used in this invention. As an alkoxy methyl group, a six or less-carbon number thing is desirable. Specifically, a methoxymethyl machine, an ethoxy methyl group, an n-propoxy methyl group, an isopropoxy methyl group, an n-butoxy methyl group, an iso butoxy methyl group, a sec-butoxy methyl group, and a t-butoxy methyl group are desirable. Furthermore, the alkoxy methyl group by which the alkoxy substitute was carried out is also desirable like 2-methoxyethoxymethyl machine and a 2-methoxy-1-propoxy methyl group. Specifically, the compound indicated by the publication number 282067 [six to], the publication number 64285 [seven to], EP632003A1, etc. can be mentioned.

[0034] An aldehyde and a ketone compound can be mentioned as other heat cross linking agents suitably used in this invention. Preferably, it is the compound which has two or more aldehydes or ketones in a molecule. These heat cross linking agents may be used independently, and may be used combining two or more kinds. In this invention, a heat cross linking agent is preferably used with 10 - 65% of the weight of an addition five to 70% of the weight among [all] an image recording material solid content. If the layer intensity of the picture image section at the time of carrying out image recording will get worse if the addition of a heat cross linking agent is less than 5 % of the weight, and 70 % of the weight is exceeded, it is not desirable in respect of the stability at the time of a store.

[0035] In [(C) Acid generator] this invention, an acid generator is a compound which decomposes by light or heating of 100 degrees C or more, and generates an acid. As a generated acid, it is desirable that pKas, such as a sulfonic acid and a hydrochloric acid, are two or less strong acid. As an acid generator suitably used in this invention, onium salts, such as an iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, and diazonium salt, are mentioned. Specifically, the compound indicated by US4,708,925 and the publication number 20629 [seven to] can be mentioned. The iodonium salt which makes sulfonic-acid ion a counter-ion especially, sulfonium salt, and diazonium salt are desirable. The diazo resin indicated by a diazonium compound given in the U.S. patent of No. 3867147, a diazonium compound given in the U.S. patent specification of No. 2632703, and each official report of the publication number 102456 [one to] and the publication number 102457 [one to] as diazonium salt is also desirable. Moreover, benzyl sulfo ***** indicated by US5,135,838 and US5,200,544 are desirable. Furthermore, the activity sulfonate and disulfo nil compounds which are indicated by the publication number 100054 [two

to], the publication number 100055 [two to], and Japanese Patent Application No. 9444 [eight to] are also desirable. Otherwise, S-triazine which is indicated by the publication number 271029 [seven to] and by which the halo alkylation was carried out is desirable. These compounds may be used independently and may be used combining two or more sorts. These compounds are more preferably added in an image recording material at 0.5 - 15% of the weight of a rate 0.1 to 25% of the weight 0.01 to 50% of the weight to an image recording material total solid. A picture image is not acquired when an addition is less than 0.01 % of the weight. Moreover, when an addition exceeds 50 % of the weight, dirt is generated among the non-picture image section at the time of printing.

[0036] In a [spectral-sensitization agent] this invention, light or heat decomposes and an above-mentioned acid generator generates an acid. Especially when irradiating the light (for example, ultraviolet beam of light) which is the case where light is made to decompose an acid generator, and an acid generator may absorb, it is not necessary to use a spectral-sensitization agent. However, when irradiating the light which an acid generator does not absorb, and the light which is hard to absorb, it is required to add a spectral-sensitization agent. The well-known sensitizer used for the optical radical polymerization type image recording material from the former as a sensitizer used when irradiating a visible ray can be used. Specifically, the eosines indicated by the publication number 219756 [four to] and the coloring matter which has the thiazolidinone skeleton indicated by the publication number 244050 [two to] and Japanese Patent Application No. 23133 [seven to] are mentioned. Although the image recording material of this invention does not contain the polyfunctional monomer of radical polymerization nature, in the aforementioned optical radical polymerization type, the ground nil why the effective sensitizer of this invention is effective is not clear.

[0037] The main purposes of this invention are carrying out image recording by the laser which emits infrared radiation. In order to perform the record by the infrared laser efficiently, it is required to use an infrared-absorption agent together as a spectral-sensitization agent. The infrared-absorption agent used in this invention is the color or pigment which absorbs 1200nm infrared radiation effectively from the wavelength of 760nm, and is the color or pigment which has the absorption maximum in 1200nm from the wavelength of 760nm preferably.

[0038] As a color, the well-known thing indicated by reference, such as a commercial color and a "color handbook" (the Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan edit, Showa 45 annual publications), can be used. Specifically, colors, such as azo dye, metallic-complex azo dye, pyrazolone azo dye, a naphthoquinone color, an anthraquinone dye, a phthalocyanine dye, a carbonium color, a quinonimine dye, a methine dye, cyanine dye, ***** coloring matter, pyrylium salt, and a metal thio rate complex, are mentioned.

[0039] As a desirable color, for example Provisional Publication No. 125246 [58 to], Provisional Publication No. 84356 [59 to], The cyanine dye indicated by Provisional Publication No. 202829 [59 to], Provisional Publication No. 78787 [60 to], etc., The methine dye indicated by Provisional Publication No. 173696 [58 to], Provisional Publication No. 181690 [58 to], Provisional Publication No. 194595 [58 to], etc., Provisional Publication No. 112793 [58 to], Provisional Publication No. 224793 [58 to], Provisional Publication No. 48187 [59 to], The naphthoquinone color indicated by Provisional Publication No. 73996 [59 to], Provisional Publication No. 52940 [60 to], Provisional Publication No. 63744 [60 to], etc., The ***** coloring matter indicated by Provisional Publication No. 112792 [58 to] etc., cyanine dye given in the England patent of No. 434,875, etc. can be mentioned.

[0040] Moreover, a near-infrared absorption sensitizer given in the U.S. patent of No. 5,156,938 is also used suitably. Moreover, the ***** (thio) pyrylium salt by which the U.S. patent publication of No. 3,881,924 was replaced, ***** tin thia pyrylium salt given in Provisional Publication No. 142645 [57 to] (U.S. patent of No. 4,327,169), Provisional Publication No. 181051 [58 to] -- said -- No. 220143 [58 to] -- said -- No. 41363 [59 to] said -- No. 84248 [59 to] -- said -- No. 84249 [59 to] -- said -- No. 146063 [59 to] A cyanine dye the pyrylium system compound indicated by No. -146061 and given in this 59 Provisional Publication No. 216146 [59 to], the pentamethine thio pyrylium salt of a U.S. patent [of No. 4,283,475] publication, etc. and Japanese Patent Publication No. 13514 [five to] -- said -- the pyrylium compound currently indicated by No. 19702 [five to] is also used preferably

[0041] Moreover, the near-infrared absorption color which is indicated by the formula (I) as another example desirable as a color, and is indicated as (II) can be mentioned into the U.S. patent specification of No. 4,756,993.

[0042] As a desirable thing, a cyanine dye, ***** coloring matter, pyrylium salt, and a nickel thio rate complex are especially mentioned among these colors.

[0043] As a pigment used in this invention, the pigment indicated by a commercial pigment and a Color-Index (C. I.) handbook, the "newest pigment handbook" (volume on Japanese pigment technical association, 1977 annual publications), the "newest pigment applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications), "printing ink technical" CMC publication, and 1984 annual publications can be used.

[0044] As a modality of pigment, a black pigment and yellow pigment, orange pigment, brown pigment, and red pigment, a purple pigment, a blue pigment, the green, a fluorescent pigment, a metal-powder pigment, in addition polymer joint coloring matter are mentioned. Specifically, insoluble azo pigment, an azo lake pigment, a disazo condensation pigment, a chelate azo pigment, a phthalocyanine system pigment, an anthraquinone system pigment, a perylene and a peri non system pigment, a thioindigo system pigment, a Quinacridone system pigment, a dioxazine system pigment, an isoidolinone system pigment, a kino ***** system pigment, a blue-and-white porcelain lake pigment, an azine pigment, an oximido pigment, a nitro pigment, a natural pigment, a fluorescent pigment, an inorganic pigment, carbon black, etc. can be used. A desirable thing is carbon black among these pigments.

[0045] These pigments may be used, without carrying out surface treatment, and may perform and use surface treatment. In the technique of surface treatment, the technique of carrying out the surface coat of a resin or the wax, the technique to which a surfactant is made to adhere, the method of combining the active substance (for example, a silane coupling agent, an epoxy compound, a poly-isocyanate, etc.) with a pigment front face, etc. can be considered. The above-mentioned surface treatment technique is indicated by "the property of a metallic soap, an application" (happy bookstore), "printing ink technique" (CMC publication, 1984 annual publications), and the "newest pigment applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications).

[0046] As for the particle size of a pigment, it is desirable that it is in the domain of 0.01 micrometers - 10 micrometers, it is still desirable that it is in the domain which is 0.05 micrometers - 1 micrometer, and it is desirable that it is in the domain of 0.1 micrometers - 1 micrometer especially. When the particle size of a pigment is less than 0.01 micrometers, it is not desirable in respect of the stability in the inside of the image recording layer application liquid of a distributed object, and if 10 micrometers is exceeded, it is not desirable in respect of the homogeneity of an image recording layer.

[0047] As the technique of distributing a pigment, the well-known distributed technique used for an ink manufacture, a toner manufacture, etc. can be used. As a disperser, an ultrasonic variance machine, a sand mill, attritor, a pearl mill, a super mill, a ball mill, an impeller,

***** , KD mill, a colloid mill, a dynatron, 3 roll mills, a pressurized kneader, etc. are mentioned. For details, it is indicated by the "newest pigment applied technology" (CMC publication, 1986 annual publications).

[0048] In the case of a color, in the case of a pigment, these colors or pigments can be preferably added especially in an image recording material at 1.0 - 10% of the weight of a rate 0.5 to 10% of the weight 0.1 to 10% of the weight 0.01 to 50% of the weight to an image recording material total solid. If the addition of a pigment or a color is less than 0.01 % of the weight, photographic sensitivity will become low, and if 50 % of the weight is exceeded, dirt will be generated among the non-picture image section at the time of printing.

[0049] It may add in the same layer as other components, and these colors or pigments may prepare another layer, and may add it there.

[0050] In addition, generally, it is supposed that it is what is depended on an energy transfer, an electronic transition, etc. as the mechanism of action is indicated by the "sensitizer" (the volume Katsumi Tokumaru and for big river HARASHIN, and Kodansha, Inc.) etc. in the case of the visible photosensitizer. However, in the case of an infrared sensitizer, it is sufficiently clear about the mechanism of action. For example, after an infrared-absorption agent absorbs infrared radiation, heat is emitted and it is said that the acid generator is decomposed thermally.

[0051] In a [other components] this invention, you may add various compounds further if needed in addition to these. For example, the color which has big absorption in a light region can be used as a coloring agent of a picture image. Specifically Oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, Oil-blue BOS, oil-blue #603, the oil black BY, Oil black BS, the oil black T-505 (above product made from Orient Chemical industry), Victoria pure blue, a Crystal Violet (CI.42555), A Methyl Violet (CI.42535), ethyl violet, Rhodamine B (CI.145170B), The color indicated by Provisional Publication No. 293247 [62 to], such as a Malachite Green (CI.42000) and a methylene blue (CI.52015), can be mentioned. It is more desirable to add, since distinction of the picture image section and the non-picture image section tends to attach these colors after image formation. In addition, an addition is 0.01 - 10% of the weight of a rate to an image recording material total solid. Moreover, in the image recording material in this invention, since the stability of processing to development conditions is extended, an amphoteric surface active agent which is indicated by a nonionic surface active agent which is indicated by Provisional Publication No. 251740 [62 to] and the publication number 208514 [three to], Provisional Publication No. 121044 [59 to], and the publication number 13149 [four to] can be added.

[0052] As an example of a nonionic surface active agent, sorbitan tris ***** , sorbitan monopalmitate, a sorbitan trio rate, a stearin acid monoglyceride, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, etc. are mentioned. As an example of an amphoteric surface active agent, alkyl di(aminoethyl)glycine, alkylpolyamino ethylglycine hydrochloride, 2-alkyl-N-carboxy ethyl-N-hydroxyethyl-imidazolium-betaine, N-tetradecyl-N, and N-betaine type (for example, tradename ***** K, the product made from the first Industry) etc. is mentioned. The rate for which it accounts in the image recording material of the above-mentioned nonionic surface active agent and an amphoteric surface active agent has 0.05 - 15 desirable % of the weight, and it is 0.1 - 5 % of the weight more preferably.

[0053] Furthermore, into the image recording material of this invention, in order to give the flexibility of a paint film etc. if needed, a plasticizer is added. For example, a polyethylene glycol, a tributyl citrate, a diethyl phthalate, dibutyl phthalate, a phthalic-acid dihexyl, a dioctyl phthalate, tricresyl phosphate, tributyl phosphate, trioctyl phosphate, a tetrahydrofurfuryl oleate, etc. are used.

[0054] Moreover, you may add well-known polymers, such as a novolak resin and an acrylate resin, to the polymer which has the configuration unit expressed with a general formula (I) in the image recording material of this invention. A desirable addition is 40 or less % of the weight among an image recording material.

[0055] With the image recording material of this invention, each above-mentioned component is usually melted to a solvent, and it applies on a suitable base material. As a solvent used here, ethylene dichloride, a cyclohexanone, A methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, propanol, an ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxy ethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, a methyl lactate, Although ethyl-lactate, N, and N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, a tetramethyl urea, N-methyl pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, a sulfo run, gamma-butyl lactone, toluene, water, etc. can be mentioned, it is not limited to this. these solvents are independent -- or it is mixed and used The concentration of the above-mentioned component in a solvent (total solid containing an additive) is 1 - 50 % of the weight preferably. Moreover, generally the coverage (solid content) on the base material obtained after an application and xerensis is 0.5-5.0g/m², if it says about the version material for lithography, although it changes with intended use. It is desirable. Although various technique can be used as the technique of applying, a bar coating-machine application, a rotation application, a spray application, a curtain application, a DIP application, an air knife application, a blade application, a roll application, etc. can be mentioned, for example. Although apparent photographic sensitivity becomes size as a coverage decreases, the coat property of an image recording layer falls.

[0056] Into the image recording material in this invention, the surfactant for good-izing application nature, for example, a fluorochemical surfactant which is indicated by Provisional Publication No. 170950 [62 to], can be added. A desirable addition is 0.05 - 0.5 % of the weight still preferably 0.01 to 1% of the weight among [all] an image recording material solid content.

[0057] As a base material which can apply the image recording material of a [base material] this invention It is a tabular object stable in dimension. For example, paper, plastics The paper (which for example, polyethylene, polypropylene, polystyrene, etc. laminated), Metal plates (for example, aluminum, zinc, copper, etc.), a plastics film for example, a diacetyl cellulose, a cellulose triacetate, and a cellulose propionate -- A butyric-acid cellulose, a cellulose acetate butyrate, a cellulose nitrate, a polyethylene terephthalate, The above-mentioned **** metals, such as polyethylene, polystyrene, polypropylene, a polycarbonate, and a polyvinyl acetal, are mentioned for a lamination, the paper by which vacuum evaporation was carried out, or a plastics film.

[0058] As a desirable base material, a polyester film or an aluminum plate is mentioned, also of it, dimensional stability is good and especially a comparatively cheap aluminum plate is desirable. It may be the alloy plate which a suitable aluminum plate makes a pure aluminum plate and aluminum a principal component, and contains the different element of a minute amount, and a lamination or the plastics film by which vacuum evaporation was carried out is further sufficient as aluminum. There are silicon, iron, manganese, copper, magnesium, chromium, zinc, a bismuth, nickel, titanium, etc. in the different element contained in an aluminium alloy. The content of the different element in an alloy is 10 or less % of the weight in a total amount. In this invention, although especially suitable aluminum is pure aluminum, since the manufacture on refinement technique is difficult for completely pure aluminum, it may contain a different element slightly. Thus, the composition is not specified and the aluminum plate of the material of well-known official business can be conventionally used for the aluminum plate applied to this invention suitably. The thickness of the aluminum plate used by this invention is 0.2mm - 0.3mm especially preferably 0.15mm - 0.4mm preferably about 0.1mm - about 0.6mm. When using an aluminum plate as a base material, it is desirable to perform split-face-ized processing to a front face in order to improve the adherability of the record layer formed in the front face. It precedes split-face-izing an aluminum plate, and degreasing processing by the surfactant, the organic solvent, or the

2



alkaline aqueous solution in order to remove surface rolling oil is performed by request.

[0059] Although split-face-ized processing of the front face of an aluminum plate is performed by various technique, it is performed by the technique of split-face-izing mechanically, for example, the technique of forming a front face into a lysis split face electrochemically, and the technique of carrying out the selective dissolution of the front face chemically. As the mechanical technique, well-known technique, such as the ball grinding method, a brushing method, the blast grinding method, and buffing, can be used. Moreover, there is the technique of performing by an alternating current or direct current in a hydrochloric acid or the nitric-acid electrolytic solution as an electrochemical split-face-ized method. Moreover, the technique which combined both as indicated by Provisional Publication No. 63902 [54 to] can also be used.

[0060] Thus, an anodizing is given, in order that it may raise a surface water retention and abrasion resistance by request, after alkali-etching-processing and saturation processing the split-face-ized aluminum plate if needed. As an electrolyte used for the anodizing of an aluminum plate, use of the various electrolytes which form a porous material oxide film is possible, and, generally a sulfuric acid, a phosphoric acid, oxalic acid, chromic acids, or those mixed acids are used. The concentration of those electrolytes is suitably decided according to an electrolytic modality.

[0061] Although it cannot generally specify since the processing conditions of anodic oxidation change variously with the electrolyte to use, if electrolytic concentration is 5-70 degrees C, current density 5-60A/dm², the voltages 1-100V, and a domain for 10 seconds - electrolysis time 5 minutes, generally it is suitable for a 1 - 80 % of the weight solution, and solution temperature.

[0062] The amount of an anodic oxide film is 1.0g/m². If few, ****-proof is inadequate, or it becomes easy to produce the so-called "blemish dirt" with which a blemish becomes easy to stick to the non-picture image section of the lithography version with, and ink adheres to the fraction of a blemish at the time of printing.

[0063] After giving an anodizing, as for an aluminum front face, hydrophilicity-ized processing is performed as occasion demands. hydrophilicity-ized processing usable at this invention ***** -- the U.S. patent of No. 2,714,066 -- said -- there is the alkali-metal silicate (for example, sodium-silicate aqueous solution) method which is indicated by No. 3,181,461, No. 3,280,734, and No. 3,902,734 or [that immersing processing of the base material is carried out in the sodium-silicate aqueous solution in this technique] -- or electrolysis processing is carried out the fluoride zirconic acid potassium currently otherwise indicated by Japanese Patent Publication No. 22063 [36 to], and the U.S. patent of No. 3,276,868 -- said -- No. 4,153,461 -- said -- the technique of processing from a polyvinyl ***** acid which is indicated by No. 4,689,272 etc. is used

[0064] Before applying the image recording material of [other] this inventions, undercoat can be prepared on a base material if needed. Various organic compounds are used as an undercoat component. For example, a carboxymethyl cellulose, ***** which has amino groups, such as a dextrin, ***** and 2-aminoethyl ***** acid, -- acids -- the phenyl ***** acid which may have; substituent -- The phenyl phosphoric acid which may have organic ***** acid; substituents, such as a naphthyl ***** acid, an alkyl ***** acid, a glycerol ***** acid, a methylene diphosphonic acid, and an ethylene diphosphonic acid The phenyl phosphine acid which may have organic phosphoric-acid; substituents, such as a naphthyl phosphoric acid, an alkyl phosphoric acid, and the glycerophosphoric acid Although chosen out of the hydrochloride of the amine which has hydroxyls, such as a hydrochloride of amino acid [such as organic phosphine acid; glycines, such as a naphthyl phosphine acid, an alkylphosphine acid, and a glycerol phosphine acid, and the beta-alanine,]; and a triethanolamine, etc. Two or more sorts may be mixed and you may use. Moreover, it is also desirable to carry out the under coat of the diazonium compound mentioned above. The amount of covering of organic undercoat is 2-200mg/m². It is suitable.

[0065] The version material for lithography using the image recording material of this invention as mentioned above can be created. This version material for lithography is recordable with the radial slit emitted from various light sources. For example, it is recordable by ultraviolet rays, the visible ray, or infrared radiation. These light sources may be lamps and may be laser. The thermal record by the thermal head is also still possible. In this invention, it is desirable that picture image exposure is carried out by the solid state laser and semiconductor laser which emit 1200nm infrared radiation from a ultraviolet ray lamp or the wavelength of 760nm. In this invention, although a development may be immediately performed after exposure, you may heat-treat between an exposure process and a development process. When heat-treating, as for the condition, it is desirable to carry out for [5 seconds -] 5 minutes within the limits of 60 degrees C - 150 degrees C. As the heating technique, well-known various technique can be used conventionally. For example, heating by the panel heater or the ceramic heater, the technique by the lamp, etc. are mentioned. Specifically, the technique of a publication is mentioned [Japanese Patent Application No. / 94197 / eight to] /. By this heat-treatment, laser energy required for a record can be decreased at the time of laser radiation.

[0066] If heat-treatment is performed in the shape of a picture image in case the version material for lithography concerning this invention is created, an acid generator generates an acid with the heat, with the acid, the crosslinking reaction by the cross linking agent will be started, and crosslinking reaction will be further promoted by heat. On the other hand, although an acid generator generates an acid by light and the crosslinking reaction by the cross linking agent is started with the acid when optical irradiation is performed in the shape of a picture image, crosslinking reaction will be promoted much more by heating here. As compared with the heat-treatment independent of the above [heating here], even if the grade of heating is quiet, it discovers a considerable facilitatory effect. Therefore, in this platemaking process, it is desirable that only combined use or heat-treatment of optical irradiation and heat-treatment is given.

[0067] After heat-treating if needed, the image recording material of this invention is preferably developed in water or the alkaline aqueous solution. When using the alkaline aqueous solution, the alkaline-water solution conventionally known as the developer and replenisher of an image recording material of this invention can be used. For example, inorganic alkali salts, such as a sodium silicate, this potassium, the 3rd sodium phosphate, this potassium, this ammonium, the 2nd sodium phosphate, this potassium, this ammonium, a sodium carbonate, this potassium, this ammonium, a sodium hydrogencarbonate, this potassium, this ammonium, way acid sodium, this potassium, this ammonium, a sodium hydroxide, this ammonium, this potassium, and this lithium, are mentioned.

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-193554

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 C 1/055

B 4 1 C 1/055

B 4 1 N 1/12

B 4 1 N 1/12

G 0 3 F 7/00

G 0 3 F 7/00

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平9-5841

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月16日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青島 桂太郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

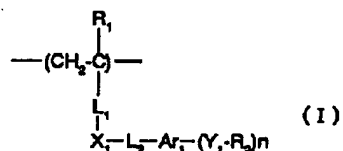
(54) 【発明の名称】 ネガ型画像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 デジタルデータから直接製版可能であり、さらに、画像記録後の非画像部の残存塗膜が少ないため印刷時の汚れが少なく、記録された画像の膜強度に優れ印刷時の耐刷性が良好なネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表される構成単位を有するポリマーと、(B) 酸により架橋する化合物と、(C) 光又は熱により分解してスルホン酸等の酸を発生させる化合物とを含むことを特徴とする。下記式中、 X_1 は、それ自体アルカリ可溶性を示すか、又は、アルカリ可溶性基を有する連結基を示す。一般式 (I)

【化1】

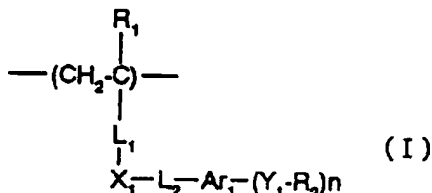


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で表される構成単位を有するポリマーと、(B) 酸により架橋する化合物と、(C) 光又は熱により酸を発生させる化合物とを含むことを特徴とするネガ型画像記録材料。

一般式 (1)

【化1】



式中、 X_1 は、それ自体アルカリ可溶性を示すか、又は、アルカリ可溶性基を有する連結基を示す。 Ar_1 は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の芳香族炭化水素基を示す。 Y_1 は、 $N\text{---}R_3$ 、酸素原子または硫黄原子を示す。 n は1~4の整数を示す。 L_1 は、単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合またはこれらの結合を含有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を示す。 L_2 は、単結合または炭素数20以下の炭化水素基を示す。 R_1 は、水素原子またはメチル基を示す。 R_2 は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 R_3 は、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平版印刷用版材やカラーブレード、フォトレジスト及びカラーフィルターとして使用できる画像記録材料に関するものである。特にコンピュータ等のデジタル信号に基づいて赤外線レーザを走査することにより直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能な平版印刷用版材として使用可能な画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、コンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムとしては、(1) 電子写真法によるもの、(2) 青色又は緑色を発光するレーザを用い露光する光重合系によるもの、(3) 銀塩を感光性樹脂上に積層したもの、(4) 銀塩拡散転写法によるもの等が提案されている。

【0003】 しかしながら、(1) の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、(2) の光重合系によるものでは、青色や緑色の光に対して高感度な版材を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。(3)、(4) の方法では銀塩を使用するため現像

等の処理が煩雑になる、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。

【0004】 一方、近年におけるレーザの発展は目ざましく、特に波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになっている。コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の記録光源として、これらのレーザは非常に有用である。しかし、実用上有用な多くの感光性記録材料は、感光波長が760nm以下の可視光域であるため、これらの赤外線レーザでは画像記録できない。このため、赤外線レーザで記録可能な材料が望まれている。

【0005】 このような赤外線レーザにて記録可能な画像記録材料として、US4、708、925号に記載されている、オニウム塩、フェノール樹脂及び分光増感剤より成る記録材料がある。しかしながら、この画像記録材料は、オニウム塩とフェノール樹脂により発現する、現像液に対する溶解抑止効果を利用したポジ型である。一方、ネガ型の画像記録材料としては特開平7-20629号に記載されている、オニウム塩、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、及び赤外線吸収剤より成る記録材料がある。この画像記録材料は、レーザ露光のみではポジ型であり、レーザ露光後、加熱処理を行うことによりネガ像が得られる。一般にネガ像を得るためには、非画像部となる未露光部は、現像後、塗膜が残らないことが原則であるが、特開平7-20629号に記載されている画像記録材料では、露光後の加熱処理を穏和な条件にすると、記録材料のポジ型としての性質が消失しにくくなり、未露光部にも塗膜が残りやすくなる。従って、このような画像記録材料を用いた印刷用版材は、印刷時汚れが起こりやすいという問題があった。さらにこの画像記録材料を用いた印刷用版材では、画像部の膜強度が不足しており、結果として印刷時の耐刷性が不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザを用いて記録することにより、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版可能なネガ型画像記録材料を提供することである。また、本発明の他の目的は、画像記録後の非画像部の残存塗膜が少なく、印刷時の汚れが少なく、さらに、記録された画像の膜強度に優れ印刷時の耐刷性が良好なネガ型画像記録材料を提供することである。

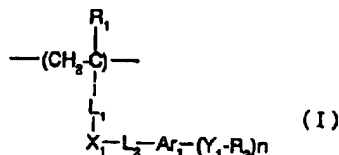
【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、ネガ型画像記録材料の構成成分に着目し、鋭意検討の結果、特定の官能基を有するポリマーをバインダーとして用いることにより、上記目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、(A) 下記一般式

(I) で表される構成単位を有するポリマーと、(B) 酸により架橋する化合物(以下、熱架橋剤という。)と、(C) 光又は熱により酸を発生させる化合物(以下、酸発生剤という。)とを含むことを特徴とする。

【0008】一般式(I)

【化2】



【0009】式中、 X_1 は、それ自体アルカリ可溶性を示すか、又は、アルカリ可溶性基を有する連結基を示す。 Ar_1 は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の芳香族炭化水素基を示す。 Y_1 は、 $N-R_3$ 、酸素原子または硫黄原子を示す。 n は1~4の整数を示す。 L_1 は、単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合またはこれらの結合を含有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を示す。 L_2 は、単結合または炭素数20以下の炭化水素基を示す。 R_1 は、水素原子またはメチル基を示す。 R_2 は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 R_3 は、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。

【0010】本発明のネガ型画像記録材料においては、光又は熱照射によって、照射部分の(C)酸発生剤が分解して酸を発生し、ここで発生した強酸基によって(B)熱架橋剤と(A)前記一般式(I)で表される構成単位を有するポリマーとの架橋反応を促進することにより、画像記録即ち製版が行われるのであるが、このポリマーは架橋性がよい。従って、強固な塗膜を形成する。しかも、露光でポジ型とならない。このため、光照射の場合には後加熱が穏和であっても、良好なネガ型画像を形成し得る。さらにこのポリマーは、構成単位中にアルカリ可溶性の結合基を有するので、アルカリ水等による非画像部の版材の除去が効果的に行われ、非画像部の残存塗膜が少ない良好な印刷版を得ることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔(A)一般式(I)で表される構成単位を有するポリマー〕本発明では、前記一般式(I)で表される構成単位を有するポリマーを使用する。一般式(I)中、 R_1 は、水素原子またはメチル基を示す。 X_1 は、それ自体アルカリ可溶性を示すか、又は、アルカリ可溶性基を有する連結基を示す。ここで、アルカリ可溶性基とは、スルホン酸アミド、スルホン酸イミド又はカルボン酸イミドのような部分を含む基を指し、具体的には、 $-SO_2NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-SO_2NHCO-$ 、 $-CO$

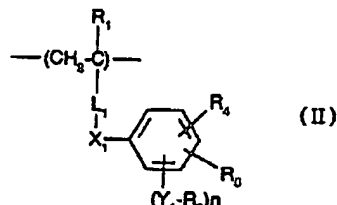
$NHSO_2-$ 、 $-CONHCO-$ 等が挙げることができる。 Ar_1 は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の芳香族炭化水素基を示す。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等を挙げることができる。これらの芳香族炭化水素基のうち、入手性・経済性の観点から、ベンゼン環またはナフタレン環であることが好ましい。また、これらの芳香族炭化水素基が有することができる好ましい置換基としては、炭素数20以下の炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基等を挙げることができる。

【0012】 Y_1 は、 $N-R_3$ 、酸素原子または硫黄原子を示し、 R_2 は、置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。ここで、 R_3 は、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 R_2 および R_3 において用いることのできる好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、炭素数20以下のアルコキシル基、炭素数20以下のペルフルオロアルキル基及び炭素数20以下のヒドロキシルアルキル基等を挙げることができる。また、 n は1~4の整数を示す。 L_1 は、単結合、エステル結合、カルボン酸アミド結合、スルホン酸アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合またはこれらの結合を含有していてもよい炭素数20以下の炭化水素基を示す。 L_2 は、単結合または炭素数20以下の炭化水素基を示すが、入手性・経済性の観点から、単結合であることが好ましい。なお、 R_2 と Ar_1 および R_3 と Ar_1 、さらに R_2 と R_3 、それぞれシクロヘキサン環等の環構造を形成していてもよい。

【0013】本発明において好適に用いられる、一般式(I)で表される構成単位を有するポリマーは、下記一般式(II)で表される構成単位を有するポリマーである。なお、一般式(II)中、一般式(I)の符号と同じものについては同じ符号を付して説明を省略する。

【0014】一般式(II)

【化3】



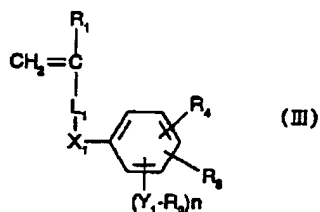
【0015】式中、 R_4 および R_5 は、同じでも異なってもよく、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数20個以下の炭化水素基を示す。 R_4 および R_5 において用いることのできる好ましい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、炭素数20以下のアルコキシル基、炭素数20以下のペルフルオロアルキル基及び炭素

数20以下のヒドロキシアルキル基等を挙げることができる。なお、 R_4 と R_5 は、縮環したベンゼン環やシクロヘキサン環等の環構造を形成していてもよい。

【0016】一般式(II)で表される構成単位を有するポリマーは、対応する一般式(III)で表されるモノマーを用い、従来公知の方法によりラジカル重合することにより得られる。なお、一般式(III)中、一般式(I)の符号と同じものについては同じ符号を付して説明を省略する。

【0017】一般式(III)

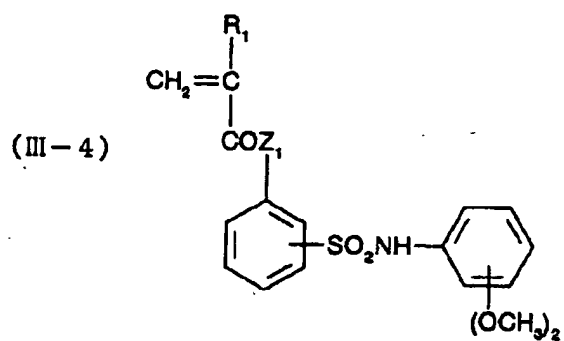
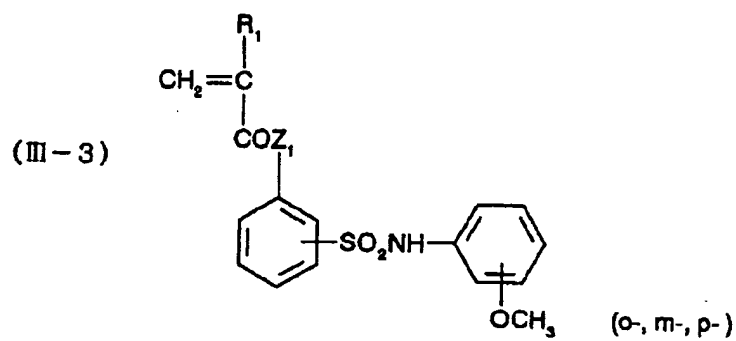
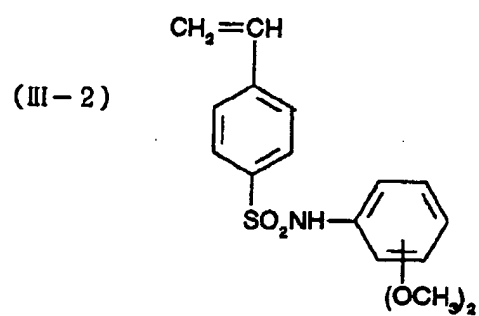
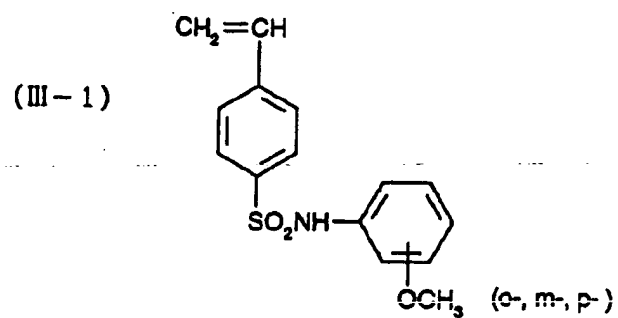
【化4】

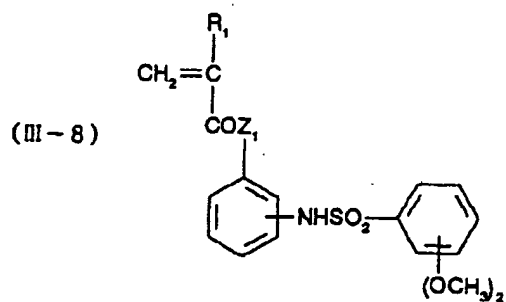
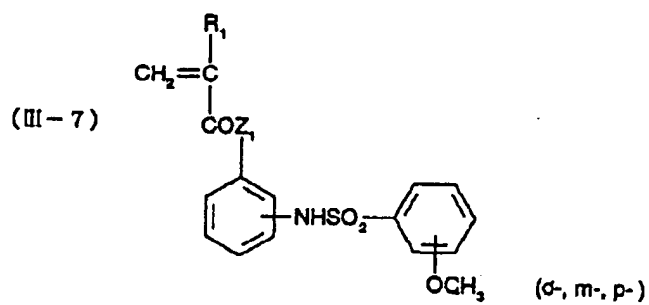
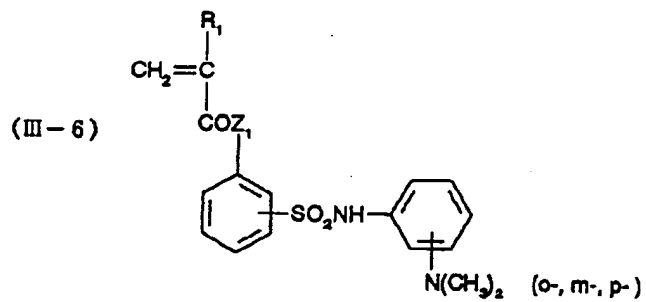
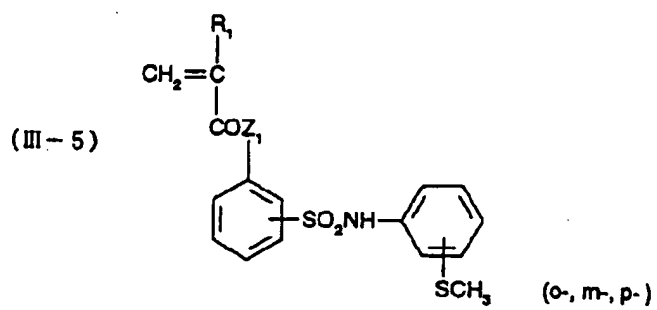


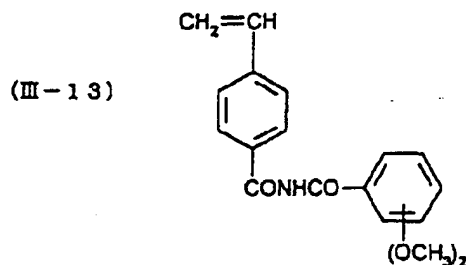
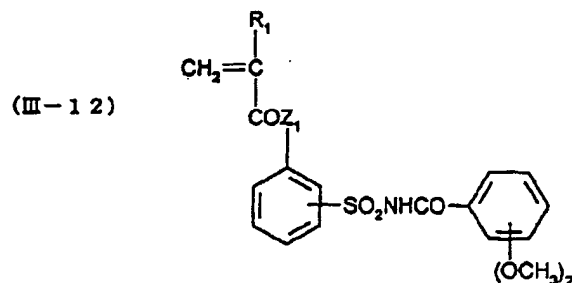
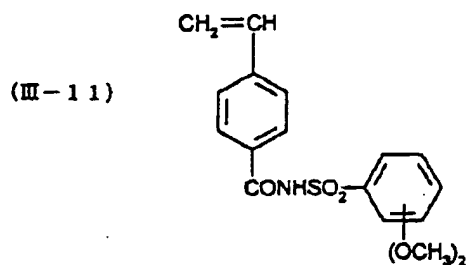
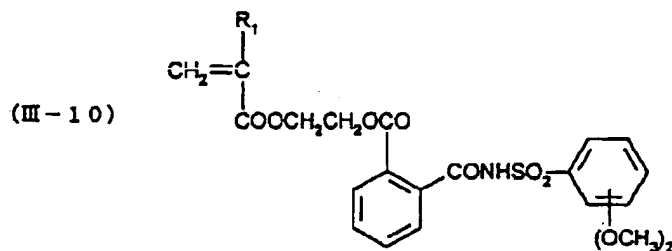
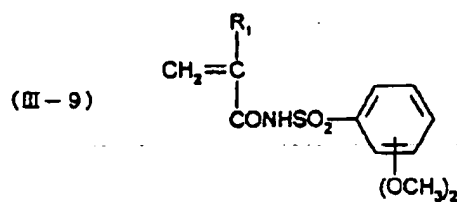
【0018】本発明において、好適に用いられる一般式(III)で表されるモノマーの例を式(III-1)～(III-13)として以下に挙げる。なお、下記式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を示し、 Z_1 は酸素原子またはNHを示す。

【0019】

【化5】







【0022】本発明において一般式(I)で表される構成単位を有する好適なポリマーとしては、前記一般式(III)で表されるモノマーの一種のみを用いた単独重合体や2種以上を用いた共重合体の双方を使用することができる。

【0023】本発明で用いる前記ポリマーは、一般式(III)で表されるモノマーと、一般式(III)で表されるモノマー以外の他の従来公知の重合性モノマーとの共重合体を使用することが塗布溶液に対する溶解性や塗膜の柔軟性の観点から、好ましい。このような一般式

(III)で表されるモノマーと組み合わせて用いられる公知のモノマーとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベン

ジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0024】本発明の一般式(I)で表される構成単位を有するポリマーは、その部分構造としてアルカリ可溶性を有する連結基(例えば、酸性基等)である X_1 を有しているため、アルカリ水に対する溶解性に優れているが、さらに補助的に他の酸性基を有するモノマーを用いた共重合体としても良い。用いられるモノマーとしては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、N-(2-カルボキシエチル)アクリルアミド、N-(2-カルボキシエチル)メタクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)アクリルアミド、N-(カルボキシフェニル)メタクリルアミド、カルボキシステレン、マレイミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)メタクリルアミド、N-(クロロフェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(クロロフェニルスルホニル)メタクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(メチルスルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(メチルスルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(フェニルスルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-(トリルスルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(トリルスルファモイルフェニル)メタクリルアミド、N-[(クロロフェニルスルファモイル)フェニル]アクリルアミド、N-[(クロロフェニルスルファモイル)フェニル]メタクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(ヒドロキシナフチル)アクリルアミド、N-(ヒドロキシナフチル)メタクリルアミド等が挙げられる。

【0025】また、酸性基ではないが、p-スチレンスルホン酸のナトリウム塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のアルカリ金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩、3-スルホプロピルアクリレートのカリウム塩等の強酸の塩を含有するモノマーは、水に対する溶解性を向上でき、結果として画像記録材料の水性現像液に対する現像性を向上できるので、共重合体の構成成分として好ましい。

【0026】これらを用いた共重合体中に含まれる一般式(I)で表される構成単位の割合は、20~95重量%であることが好ましく、さらに好ましくは30~90重量%である。

【0027】また、本発明で使用するポリマーの重量平均分子量は好ましくは5000以上であり、さらに好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは1000以上であり、さらに好ましくは200

0~25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1~1.0の範囲である。

【0028】これらのポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0029】本発明で使用するポリマーを合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

【0030】本発明で使用するポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が使用できる。

【0031】本発明で使用するポリマーは単独で用いても混合して用いてもよい。これらポリマーは、画像記録材料全固形分に対し20~95重量%、好ましくは40~90重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が20重量%未満の場合は、画像形成した際、画像部の強度が不足する。また添加量が95重量%を超える場合は、画像形成されない。

【0032】[(B)熱架橋剤]本発明において好適に用いられる熱架橋剤は、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物である。好ましくはこれらの架橋性官能基が芳香環に直接結合した化合物である。具体的には、メチロールメラミン、レゾール樹脂、エポキシ化されたノボラック樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。さらに、「架橋剤ハンドブック」(山下晋三、金子東助著、大成社(株))に記載されている化合物も好ましい。特に、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は画像形成した際の画像部の強度が良好であり好ましい。このようなフェノール誘導体として、具体的には、レゾール樹脂を挙げることができる。

【0033】しかしながら、これらの熱架橋剤は当然ながら熱に対して不安定であり、画像記録材料を作成したあとの保存時の安定性があまりよくない。これに対し、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有し、かつベンゼン核を3~5個含み、さらに分子量が1,200以下であるフェノール誘導体は、保存時の安定性も良好であり、本発明において最も好適

に用いられる。アルコキシメチル基としては、炭素数6以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、*n*-プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、*n*-ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、*sec*-ブトキシメチル基、*tert*-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシメチル基及び2-メトキシ-1-プロポキシメチル基のように、アルコキシ置換されたアルコキシメチル基も好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号、およびEP632003A1等に記載されている化合物を挙げることができる。

【0034】本発明において好適に用いられる他の熱架橋剤としては、アルデヒドやケトン化合物を挙げることができる。好ましくは、分子内に2個以上のアルデヒドまたはケトンを含む化合物である。これらの熱架橋剤は単独で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。本発明において、熱架橋剤は画像記録材料固形分中、5~70重量%、好ましくは10~65重量%の添加量で用いられる。熱架橋剤の添加量が5重量%未満であると画像記録した際の画像部の膜強度が悪化し、また、70重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0035】〔(C) 酸発生剤〕本発明において酸発生剤とは、光又は100℃以上の加熱により分解し酸を発生する化合物である。発生する酸としては、スルホン酸、塩酸等の pK_a が2以下の強酸であることが好ましい。本発明において好適に用いられる酸発生剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩が挙げられる。具体的には、US4,708,925号特開平7-20629号に記載されている化合物を挙げることができる。特に、スルホン酸イオンを対イオンとするヨードニウム塩、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩が好ましい。ジアゾニウム塩としては、米国特許第3867147号記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2632703号明細書記載のジアゾニウム化合物や特開平1-102456号及び特開平1-102457号の各公報に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。また、US5,135,838号US5,200,544に記載されているベンジルスルホナート類も好ましい。さらに、特開平2-100054号、特開平2-100055号及び特開平8-9444号に記載されている活性スルホン酸エステルやジスルホン化合物類も好ましい。他にも、特開平7-271029号に記載されている、ハロアルキル置換されたS-トリアジン類も好ましい。これらの化合物は単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの化合物は、画像記録材料全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~25重量%、より好ましくは0.5~15重量%の割合で画像記録材料中に添加される。添加量が0.01重量%

未満の場合は、画像が得られない。また添加量が50重量%を越える場合は、印刷時非画像部に汚れを発生する。

【0036】〔分光増感剤〕本発明においては、上述の酸発生剤は光又は熱により分解し酸を発生させる。酸発生剤を光により分解させる場合であって酸発生剤が吸収する光(例えば、紫外光線)を照射する場合は、特に分光増感剤を用いる必要はない。しかしながら、酸発生剤が吸収しない光、吸収しにくい光を照射する場合は、分光増感剤を添加することが必要である。可視光線を照射する場合に用いられる増感剤としては、従来より光ラジカル重合型の画像記録材料に用いられている公知の増感剤を使用することができる。具体的には、例えば、特開平4-219756号に記載されているエオシン類や、特開平2-244050号及び特開平7-23133号に記載されているチアゾリジノン骨格を有する色素が挙げられる。本発明の画像記録材料はラジカル重合性の多官能モノマーを含むものではないにもかかわらず、前記の光ラジカル重合型において有効な増感剤が本発明でも有効であることの理由は明確ではない。

【0037】本発明の主な目的は、赤外線を発するレーザーで画像記録することである。赤外レーザーによる記録を効率よく行うためには、分光増感剤として赤外線吸収剤を併用することが必要である。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料又は顔料であり、好ましくは、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

【0038】染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノロン染料、アントラキノロン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノノイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0039】好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノロン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0040】また、米国特許第5,156,938号記

載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリアルベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0041】また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0042】これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。

【0043】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【0044】顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン及びベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0045】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0046】顔料の粒径は0.01 μ m~10 μ mの範

囲にあることが好ましく、0.05 μ m~1 μ mの範囲にあることがさらに好ましく、特に0.1 μ m~1 μ mの範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が0.01 μ m未満のときは分散物の画像記録層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μ mを越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。

【0047】顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0048】これらの染料又は顔料は、画像記録材料全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは1.0~10重量%の割合で画像記録材料中に添加することができる。顔料又は染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0049】これらの染料又は顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【0050】なお、一般に可視光増感剤の場合、その作用機構は、「増感剤」(徳丸克己・大河原信編、講談社(株))等に記載されている通り、エネルギー移動や電子移動等によるものであるとされている。しかしながら、赤外線増感剤の場合は、その作用機構について十分明確となっているわけではない。例えば、赤外線吸収剤が赤外線を吸収した後、熱を発生し酸発生剤を熱的に分解しているとも言われている。

【0051】[その他の成分]本発明では、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBO S、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI.42555)、メチルバイオレット(CI.42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI.145170B)、マラカイトグリーン(CI.42000)、メチレンブルー(CI.52015)等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。これらの染料は、画像形成後、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、画

像記録材料全固形分に対し、0.01~10重量%の割合である。また、本発明における画像記録材料中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号や特開平3-208514号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号、特開平4-13149号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【0052】非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0053】さらに、本発明の画像記録材料中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0054】また、本発明の画像記録材料中には、一般式(I)で表される構成単位を有するポリマー他にノボラック樹脂やアクリレート樹脂等の公知のポリマーを添加しても良い。好ましい添加量は、画像記録材料中40重量%以下である。

【0055】本発明の画像記録材料では、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷用版材についていえば一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録膜の皮膜特性は低下する。

【0056】本発明における画像記録材料には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全画像記録材料固形分中0.01~1重量%、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0057】[支持体]本発明の画像記録材料を塗布可能な支持体としては、寸法的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙又はプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0058】好ましい支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板が特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板、及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、さらにアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は総量で10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。アルミニウム板を支持体として用いる場合、その表面に形成される記録層の付着性を向上する目的で、表面に粗面化処理を施すことが好ましい。アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための、例えば、界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0059】アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸若しくは硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

【0060】このように粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸又はそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0061】陽極酸化処理の条件は用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には、電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60 A/dm²、電圧1~100 V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。

【0062】陽極酸化皮膜の量は1.0 g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付く易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

【0063】陽極酸化処理を施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。本発明で使用可能な親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか又は電解処理される。他に、特公昭36-22063号に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム、米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第4,689,272号に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

【0064】〔その他〕本発明の画像記録材料を塗布する前に、必要に応じて支持体上に下塗層を設けることができる。下塗層成分としては種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類；置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸；置換基

を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸；置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸；グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類；及びトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩等から選ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。また、前述したジアゾニウム化合物を下塗りすることも好ましい。有機下塗層の被覆量は、2~200 mg/m²が適当である。

【0065】以上のようにして、本発明の画像記録材料を用いた平版印刷用版材を作成することができる。この平版印刷用版材は、様々な光源より発する放射線により記録できる。例えば、紫外線や、可視光線や赤外線で記録できる。これらの光源は、ランプであってもよいし、レーザであってもよい。さらにサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、紫外線ランプまたは、波長760 nmから1200 nmの赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザにより画像露光されることが好ましい。本発明においては、露光後すぐに現像処理を行ってもよいが、露光工程と現像工程の間に加熱処理を行ってもよい。加熱処理をする場合その条件は、60℃~150℃の範囲内で5秒~5分間行うことが好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーターやセラミックヒーターによる加熱、及びランプによる方法等が挙げられる。具体的には、特願平8-94197号に記載の方法が挙げられる。この加熱処理により、レーザ照射時、記録に必要なレーザエネルギーを減少させることができる。

【0066】本発明に係る平版印刷用版材を作成する際に、画像状に加熱処理が行われると、その熱により酸発生剤が酸を発生し、その酸によって架橋剤による架橋反応が開始され、さらに、熱により架橋反応が促進される。一方、画像状に光照射が行われた場合には、光によって酸発生剤が酸を発生し、その酸によって架橋剤による架橋反応が開始されるが、ここで加熱を行うことにより架橋反応が一層促進されることになる。ここでの加熱は前記の加熱処理単独に比較して加熱の程度は穏やかなものであっても相当な促進効果を発現する。従って、この製版工程においては、光照射と加熱処理の併用或いは加熱処理のみが施されることが好ましい。

【0067】必要に応じて加熱処理を行った後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては従来より知られているアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同

カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリーソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

【0068】これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらのアルカリ剤の中で特に好ましい現像液の一例は、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩水溶液である。その理由はケイ酸塩の成分である酸化珪素 SiO_2 とアルカリ金属酸化物 M_2O の比率と濃度によって現像性の調節が可能となるためであり、例えば、特開昭54-62004号、特公昭57-7427号に記載されているようなアルカリ金属ケイ酸塩が有効に用いられる。

【0069】さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷用版材を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0070】現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。

【0071】さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0072】このような界面活性剤、有機溶剤及び還元剤等を含有する現像液としては、例えば、特開昭51-77401号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、アルカリ剤及び水からなる現像液組成物、特開昭53-44202号に記載されている、ベンジルアルコール、アニオン性界面活性剤、及び水溶性亜硫酸塩を含む水性溶液からなる現像液組成物、特開昭55-155355号に記載されている、水に対

する溶解度が常温において10重量%以下である有機溶剤、アルカリ剤、及び水を含有する現像液組成物等が挙げられ、本発明においても好適に使用される。

【0073】以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合の後処理としては、これらの処理を種々組み合わせる用いることができる。

【0074】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【0075】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【0076】その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ （乾燥重量）が適当である。

【0077】整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、 $180 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0078】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来より行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含有する整面液が使用された場合にはガム引きなど

のいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0079】このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等につけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0080】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ポリマー〔BP-1〕の合成

攪拌装置及び冷却管を装着した500ml容量のフラスコに、4-アセトアミドベンゼンスルホンクロリド37.39g(0.16mol)とアセトニトリル100mlを入れ、氷水浴下で攪拌した。この混合物に、2,5-ジメトキシアニリン24.51g(0.16mol)とトリエチルアミン17.81g(0.176mol)をアセトニトリル100mlに溶解した溶液を少しずつ滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り外し室温下で1時間攪拌した。攪拌終了後、反応液を水1.1リットルに投入し、硫酸にて酸性とした。析出物を濾過により集め、水洗いした。得られた固形物を減圧下乾燥することにより、4-アセトアミドベンゼンスルホンアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン52.3gを得た。

【0081】次に、攪拌装置及び冷却管を装着した200ml容量のフラスコに、前記の如くして得られた4-アセトアミドベンゼンスルホンアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン24.53g、濃硫酸7.08g、エタノール100mlおよび水10mlを入れ、1.5時間加熱還流した。加熱終了後反応液を、水酸化ナトリウム2.8gを水500mlに溶解した水溶液に投入した。析出物を濾過により集め、水洗いした。得られた固形物を減圧下乾燥することにより、4-アミノベンゼンスルホンアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン20.93gを得た。

【0082】次に、攪拌装置及び冷却管を装着した300ml容量のフラスコに、前記の如くして得られた4-アミノベンゼンスルホンアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン20.93g、酢酸ナトリウム6.68gおよびアセトン100mlを入れ、氷水浴下で攪拌した。この混合物に、メタクリル酸クロリド7.1gを少しずつ滴下した。滴下終了後、氷水浴を取り外し室温下で1時間攪拌した。攪拌終了後、反応液を水500mlに投入した。析出物を濾過により集め、水洗いした。得られた固形物を減圧下乾燥することにより、4-メタクリロイルアミノベンゼンスルホンアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン22.40gを得た。

【0083】さらに、攪拌装置及び冷却管を装着した100ml容量のフラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド8.69gを入れ、窒素気流下75℃に加熱した。このフラスコ内を攪拌しながら、前記4-メタクリロイルアミノベンゼンスルホンアミノ-2,5-ジメトキシベンゼン13.18g、メタクリル酸エチル1.71

g、V-601(和光純薬(株)製アゾ系重合開始剤)0.0576g、及びN,N-ジメチルアセトアミド26.05gの混合物を2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、V-601の0.0576gを再度加え、3時間、75℃で攪拌した。反応終了後室温まで冷却し、メタノール50mlを加え、水1リットルに攪拌下投入した。析出物を濾過により集め、減圧乾燥することにより、本発明のポリマー〔BP-1〕14.6gを得た。なお、重量平均分子量をGPCにより測定した所、6.4万(ポリスチレン標準)であった。

【0084】ポリマー〔BP-2〕の合成

p-スチレンスルホン酸ナトリウムを塩化チオニルを用いて、相当するスルホン酸クロリドとした後、3,5-ジメトキシアニリンと反応させ、3,5-ジメトキシ(p-スチリルスルホン)アニリンを合成した。さらに、スチレンとの共重合を行い、本発明に用いるポリマー〔BP-2〕を得た。なお、重量平均分子量をGPCにより測定した所、11.0万(ポリスチレン標準)であった。

【0085】ポリマー〔BP-3〕の合成

p-ジメトキシベンゼンとクロロスルホン酸とを反応させ、2,5-ジメトキシベンゼンスルホン酸を得た。これをナトリウム塩とした後、塩化チオニルと反応させて、相当するスルホン酸クロリドとし、4-アミノフェノールと反応させ、4-(2,5-ジメトキシフェニルスルホンアミノ)フェノールを得た。次に、酢酸ナトリウム存在下、メタクリル酸クロリドと反応させ、4-(2,5-ジメトキシフェニルスルホンアミノ)フェニルメタクリレートとを合成した。さらに、ブチルアクリレート及びメタクリル酸との共重合を行い、本発明に用いるポリマー〔BP-3〕を得た。なお、重量平均分子量をGPCにより測定した所、8.7万(ポリスチレン標準)であった。

【0086】ポリマー〔BP-4〕の合成

p-ジメトキシベンゼンとクロロスルホン酸とを反応させ、2,5-ジメトキシベンゼンスルホン酸を得た。これをナトリウム塩とした後、塩化チオニルと反応させて、相当するスルホン酸クロリドとし、アンモニア水と反応させ、2,5-ジメトキシベンゼンスルホンアミドを得た。次に、塩基存在下、メタクリル酸クロリドと反応させ、N-(2,5-ジメトキシフェニルスルホン)メタクリルアミドとを合成した。さらに、ベンジルメタクリレートとの共重合を行い、本発明に用いるポリマー〔BP-4〕を得た。なお、重量平均分子量をGPCにより測定した所、10.9万(ポリスチレン標準)であった。

【0087】ポリマー〔BP-5〕の合成

2-アミノチオフェノールをメチルトシレートによりモノメチル化し、次いで、4-アセトアミドベンゼンスルホンクロリドと反応させ、4-(2-メチルチオフェ

ニルアミノスルホニル) アセトアニリドを得た。次に、含水エタノール中硫酸により加溶媒分解し、4-(2-メチルチオフェニルアミノスルホニル) アニリンとし、塩基存在下、メタクリル酸クロリドと反応させ、N-[4-(2-メチルチオフェニル) アミノスルホニルフェニル] メタクリルアミドを合成した。また、2, 6-ジメトキシ安息香酸とN-(4-アミノスルホニルフェニル) メタクリルアミドより、N-[4-(2, 6-ジメトキシフェニル) カルボニルアミノスルホニルフェニル] メタクリルアミドを合成した。合成した2つのモノマーと、メチルメタクリレートとの共重合を行い、本発明に用いるポリマー[BP-5]を得た。なお、重量平均分子量をGPCにより測定した所、10.9万(ポリスチレン標準)であった。

【0088】ポリマー[BP-6]の合成

2, 6-ジメトキシ安息香酸を酸クロリドとした後、アンモニア水と反応させ、2, 6-ジメトキシ安息香酸ア

ミドを得た。これをp-スチレンカルボン酸から得たp-スチレンカルボン酸クロリドと、強塩基存在下反応させ、N-(2, 6-ジメトキシフェニルカルボニル)-p-スチレンカルボン酸アミドを合成した。また、N, N-ジメチルアミノ-o-アニリンとm-ニトロベンゼンスルホニルクロリドとを反応させ、3-(2-ジメチルアミノフェニル) アミノスルホニルアニリンを得た。これを還元した後、塩基存在下メタクリル酸クロリドと反応させ、N-[3-(2-ジメチルアミノフェニル) アミノスルホニルフェニル] メタクリルアミドを合成した。合成した2つのモノマーと、メチルアクリレートとの共重合を行い、本発明に用いるポリマー[BP-6]を得た。なお、重量平均分子量をGPCにより測定した所、9.6万(ポリスチレン標準)であった。

【0089】

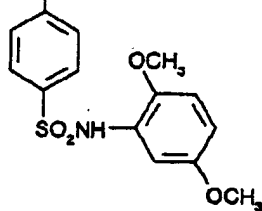
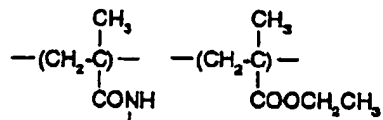
【表1】

本発明のポリマー

構造式

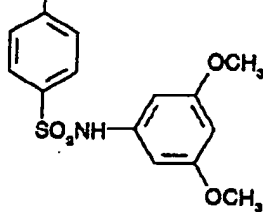
(組成モル比、重量平均分子量)

[BP-1]



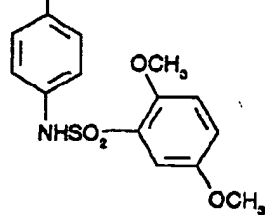
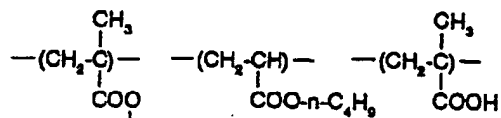
(70:30、6.4万)

[BP-2]



(75:25、11.0万)

[BP-3]



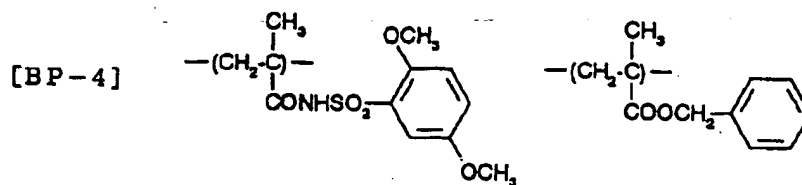
(70:25:5、8.7万)

【0090】

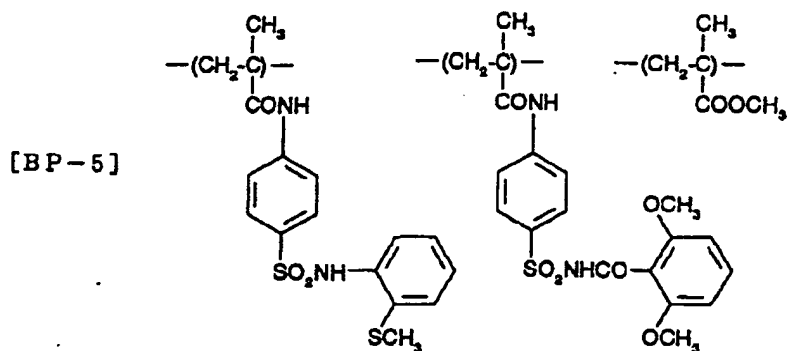
【表2】

本発明のポリマー

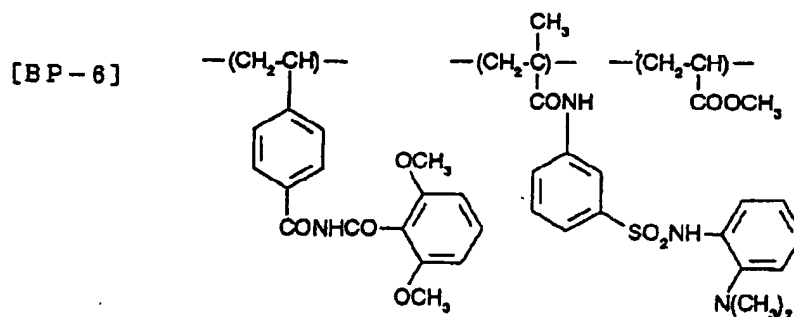
構造式 (組成モル比、重量平均分子量)



(67:33、7.5万)



(40:35:25、10.9万)



(65:10:25、9.6万)

【0091】(実施例1) 厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、さらに2%HNO₃に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂

下塗り液

β-アラニン

0.1g

フェニルホスホン酸

0.05g

メタノール

40g

純水

60g

目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%H₂SO₄を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

【0092】次に、下記溶液[P]を調整し、この溶液を、上記の下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材[P-1]

溶液[P]

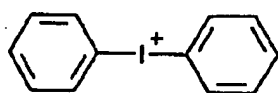
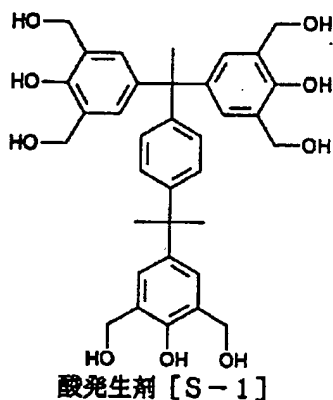
ポリマー[B P-1]	1.6g
熱架橋剤[N-1]	0.4g
酸発生剤[S-1]	0.15g
赤外線吸収剤[K-1]	0.10g
メガファックF-177 (大日本インキ化学工業(株)製、フッ素系界面活性剤)	0.06g
メチルエチルケトン	15g
1-メトキシ-2-プロパノール	5g
メチルアルコール	7g

【0094】用いた熱架橋剤[N-1]、酸発生剤[S-1]および赤外線吸収剤[K-1]の構造を以下に示す。

【0095】

【化8】

熱架橋剤[N-1]

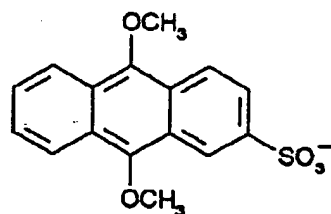


を得た。乾燥後の重量は1.5g/m²であった。

【0093】

【0096】

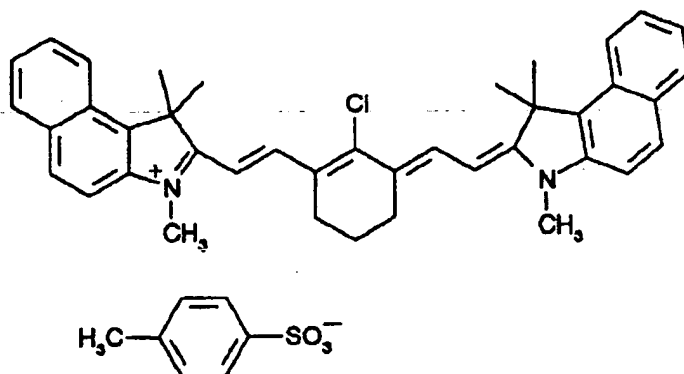
【化9】



【0097】

【化10】

赤外線吸収剤 [K-1]



【0098】得られたネガ型平版印刷用版材[P-1]を、紫外線にて露光した。露光後、パネルヒーターにて、90℃で20秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。この際、得られた良好な印刷物の枚数を観察したところ、良好な印刷物が5.2万枚連続して得られ、その間、問題のある印刷物は観察されなかった。またこれらの印刷物の非画像部に汚れは認められなかった。

【0099】(実施例2) 実施例1で得られたネガ型平版印刷用版材[P-1]を、波長830~850nm程度の赤外線を発する半導体レーザで露光した。露光後、パネルヒーターにて、90℃で20秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:

8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。この際得られた良好な印刷物の枚数を観察したところ、良好な印刷物が5.0万枚得られた。また非画像部に汚れは認められなかった。

【0100】(実施例3~8) 実施例1で用いた溶液[P]において、本発明のポリマーの種類を変えて、6種類の溶液[P-2]~[P-7]を調整した。この溶液をそれぞれ、実施例1で用いた下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材[P-2]~[P-7]を得た。乾燥後の重量は1.5g/m²であった。溶液[P-2]~[P-7]に用いたポリマーを表3に示す。

【0101】

【表3】

実施例番号	平版印刷用版材	ポリマー	印刷枚数
実施例3	[P-2]	[BP-2]	5.7万枚
実施例4	[P-3]	[BP-3]	5.3万枚
実施例5	[P-4]	[BP-4]	5.4万枚
実施例6	[P-5]	[BP-5]	5.1万枚
実施例7	[P-6]	[BP-6]	5.0万枚
実施例8	[P-7]	[BP-1]と [BP-2]を 0.8gずつ	5.5万枚

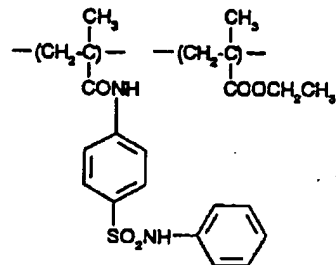
【0102】得られたネガ型平版印刷用版材[P-2]~[P-7]を、波長830~850nm程度の赤外線を発する半導体レーザで露光した。露光後、パネルヒーターにて、90℃で20秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。結果を表3に示す。いずれも、5万枚以上の印刷物が得られた。またいずれの印刷物においても、非画

像部に汚れは認められなかった。

【0103】(比較例1) 実施例1で用いた溶液[P]において、ポリマー[BP-1]の代わりに、下記の構造を有するポリマーを用い、溶液[Q-1]を調整した。この溶液を、実施例1で用いた下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材[Q-1]を得た。乾燥後の重量は1.5g/m²であった。得られた平版印刷用版材[Q-1]を、実施例2と同様に画像形成し印刷した。この際得られた良好な印刷物の枚数を観察したところ、2.8万枚

の印刷物しか得られなかった。非画像部に汚れは認められなかった。尚、用いたポリマーは、本発明のポリマー【BP-1】においてメトキシ置換基(Y_1-R_2)の比較例1のポリマー

ないものに相当する。
【0104】
【化11】



(70:30、7.1万)

【0105】実施例2~8及び比較例1より、本発明のネガ型画像記録材料を用いた平版印刷用版材は、印刷時の耐刷性に優れていることがわかる。

【0106】(実施例9~11)厚さ0.30mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのバミストーン水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い水洗後、

さらに2% HNO_3 に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約 $3g/m^2$ であった。次にこの板を7% H_2SO_4 を電解液として電流密度 $15A/dm^2$ で $3g/m^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた。その後、70℃の珪酸ソーダ2.5%水溶液に1分間浸漬後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は $20mg/m^2$ であった。

下塗り液

4-ジアゾジフェニルアミン及びフェノキシ酢酸とホルムアルデヒドの縮合物のジブチルナフタレンスルホン酸塩
メタノール

0.1g
100g

【0107】次に、下記溶液【R】において、本発明のポリマーおよび熱架橋剤の種類を変えて、3種類の溶液【R-1】~【R-3】を調整した。この溶液をそれぞれ、上記のアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間

乾燥してネガ型平版印刷用版材【R-1】~【R-3】を得た。乾燥後の重量は $1.6g/m^2$ であった。

【0108】

溶液【R】

ポリマー	1.6g
熱架橋剤	0.4g
酸発生剤【S-2】	0.15g
赤外線吸収剤(商品名: NK-3508、 日本感光色素研究所(株)製)	0.10g
ビクトリアピュアブルーBOHの対イオンを1- ナフタレンスルホン酸にした染料	0.05g
フッ素系界面活性剤(商品名: メガファックF-177、 大日本インキ化学工業(株)製)	0.06g
メチルエチルケトン	15g
1-メトキシ-2-プロパノール	5g
メチルアルコール	7g

溶液【R-1】~【R-3】に用いた化合物を表4に示す。

【0109】
【表4】

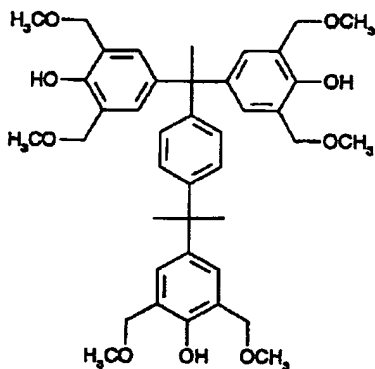
実施例番号	平版印刷用版材	ポリマー	熱架橋剤	印刷枚数
実施例9	[R-1]	[BP-1]	[N-2]	5.1万枚
実施例10	[R-2]	[BP-1]	[N-2]を 0.3gと [N-3]を 0.1g	5.0万枚
実施例11	[R-3]	[BP-2]	[N-2]	5.4万枚

【0110】得られたネガ型平版印刷用版材[R-1]～[R-3]を、波長約1064nmの赤外線を発する固体レーザーのYAGレーザーで露光した。露光後、オープンにて100℃で15秒間加熱処理した後、富士写真フイルム(株)製現像液、DP-4(1:8)、リンス液FR-3(1:7)を仕込んだ自動現像機を通して処理した。次いで富士写真フイルム(株)製ガムGU-7(1:1)で版面を処理し、ハイデルKOR-D機で印刷した。この際得られた良好な印刷物の枚数を観察した。結果を表4に示す。いずれも、5万枚以上の印刷物が得られた。またいずれの印刷物においても、非画像部に汚れは認められなかった。

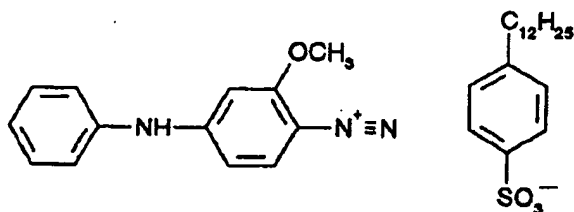
【0111】

【化12】

熱架橋剤[N-2]



酸発生剤[S-2]

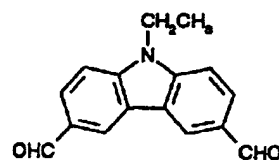


【0114】(比較例2)実施例9にて使用した溶液[R-1]において、ポリマー[BP-1]の代わりに、m-クレゾールとホルムアルデヒドを酸性条件下で反応させて得られるノブラック樹脂(重量平均分子量2500)を用い、これ以外は実施例9と同様にしてネガ型平版印刷用版材[S-1]を作成した。得られた平版印刷用版材[S-1]を、実施例9と同様に画像形成し

【0112】

【化13】

熱架橋剤[N-3]



【0113】

【化14】

印刷した。この際得られた良好な印刷物の枚数を観察したところ、2.1万枚の印刷物しか得られなかった。また非画像部にわずかな汚れが認められた。

【0115】実施例9～11及び比較例2より、本発明のネガ型画像記録材料を用いた平版印刷用版材は、印刷時の耐刷性に優れて、また、非画像部の汚れにくさにも優れることがわかる。

【0116】

【発明の効果】本発明は、赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーを用いて記録することにより、コンビ

ューター等のデジタルデータから直接製版可能であり、さらに印刷時の耐刷性及び非画像部の汚れにくさに優れたネガ型画像記録材料を提供できる。